

541, 964

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2005年1月6日 (06.01.2005)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2005/001856 A1

(51)国際特許分類:
1/04, C22C 38/00, B22F 3/02

H01F 1/08,

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 加藤 英次 (KATO, Eiji) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 石坂 力 (ISHIZAKA, Chikara) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP).

(21)国際出願番号:
PCT/JP2004/009501

(22)国際出願日:
2004年6月29日 (29.06.2004)

(25)国際出願の言語:
日本語

(26)国際公開の言語:
日本語

(30)優先権データ:
特願2003-188534 2003年6月30日 (30.06.2003) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): TDK
株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038272
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).

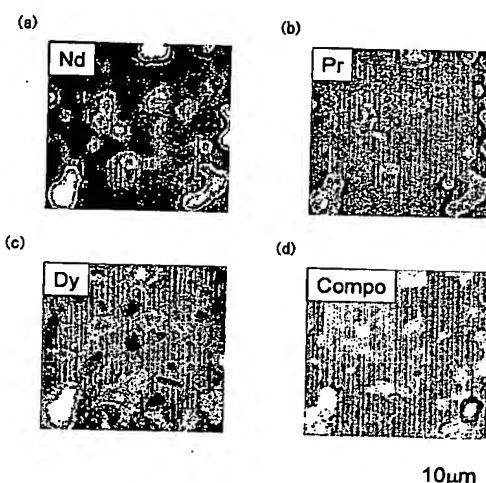
(74)代理人: 大場 充 (OBA, Mitsuru); 〒1010032 東京都千代田区岩本町1丁目4番3号 KMビル8階 大場国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

[統葉有]

(54) Title: R-T-B BASED RARE EARTH PERMANENT MAGNET AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54)発明の名称: R-T-B系希土類永久磁石及びその製造方法



WO 2005/001856 A1

(57) Abstract: A R-T-B based rare earth permanent magnet which comprises primary phase grains comprising a $R_2T_{14}B$ compound and a grain boundary layer containing R in a higher proportion than that in the primary phase grain, and satisfies the formulae: $AVE(X)/Y = 0.8$ to 1.0 , and $(X/Y)_{max}/(X/Y)_{min} = 2.0$ to 13.0 , wherein X represents (the weight ratio of heavy rare earth elements)/(the weight ratio of total rare earth elements) in a specific number of primary phase grains in a sintered product, Y represents (the weight ratio of heavy rare earth elements/the weight ratio of total rare earth elements) in the whole sintered product, $AVE(X)$ represents an average value of X determined for the specific number of primary phase grains, and $(X/Y)_{min}$ and $(X/Y)_{max}$ represent the minimum value and the maximum value of (X/Y) determined for the specific number of primary phase grains, respectively.

(57) 要約: $R_2T_{14}B$ 化合物からなる主相結晶粒と、主相結晶粒より R を多く含む粒界相とを少なくとも有し、 $AVE(X)/Y = 0.8 \sim 1.0$ 、 $(X/Y)_{max}/(X/Y)_{min} = 2.0 \sim 13.0$ を満足する R-T-B 系希土類永久磁石とする。ただし、X: 焼結体中の所定数の主相結晶粒における(重希土類元素の重量比)/全希土類元素の重量比)、Y: 焼結体全体における(重希土類元素の重量比)

[統葉有]



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

R-T-B系希土類永久磁石及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、R（Rは希土類元素の1種又は2種以上（ただし希土類元素はY（イットリウム）を含む概念である））、T（Tは、Fe又はFe及びCoを必須とする少なくとも1種以上の遷移金属元素）及びB（ホウ素）を主成分とする磁気特性に優れたR-T-B系希土類永久磁石及びその製造方法に関する
10 ものである。

背景技術

希土類永久磁石の中でもR-T-B系希土類永久磁石は、磁気特性に優れていること、主成分であるNdが資源的に豊富で比較的安価であることから、各
15 種電気機器に使用されている。

ところが、優れた磁気特性を有するR-T-B系希土類永久磁石にもいくつかの解消すべき技術的な課題がある。その一つが、熱安定性が低いために温度上昇に伴う保磁力の低下が著しいということである。このため、Dy、Tb、
20 Hoに代表される重希土類元素を添加することにより室温の保磁力を高めることで、昇温によって保磁力が低下しても使用に支障をきたさない程度に維持できるようにすることが、例えば、特許文献1（特公平5-10806号公報）に提案されている。

R-T-B系希土類永久磁石は、 $R_2T_{14}B$ 化合物からなる主相結晶粒と、この主相よりRを多く含む粒界相とを少なくとも含む焼結体から構成される。磁
25 気特性への影響が大きい主相結晶粒における重希土類元素の最適な濃度分布及びその制御方法についての提案が特許文献2（特開平7-122413号公報）及び特許文献3（特開2000-188213号公報）に開示されている。

特許文献2は、 $R_2T_{14}B$ 結晶粒（Rは希土類元素の1種又は2種以上、Tは

- 2 -

遷移金属の 1 種又は 2 種以上) を主体とする主相と、R リッチ相 (R は希土類元素の 1 種又は 2 種以上) とを主構成相とする希土類永久磁石において、前記 R₂T₁₄B 結晶粒内で重希土類元素を少なくとも 3 カ所高濃度に分布させることを提案している。特許文献 2 の R-T-B 系希土類永久磁石は、R₂T₁₄B を
5 主構成相とする R-T-B 系合金と、重希土類元素を少なくとも 1 種含有する R-T 共晶の面積率が 50 % 以下である R-T 系合金をそれぞれ粉碎・混合後、成形、焼結することにより得られるとしている。R-T-B 系合金は R₂T₁₄B 結晶粒を主構成相とするのが望ましく、27 wt % ≤ R ≤ 30 wt %、1.0 wt % ≤ B ≤ 1.2 wt %、T : b/a 1 の組成とすることを推奨している。
10 また、特許文献 3 は、重希土類元素の濃度が結晶粒界相より高い第 1 の R₂T₁₄B 型主相結晶粒と、前記重希土類元素の濃度が結晶粒界相より低い第 2 の R₂T₁₄B 型主相結晶粒とを含有する組織を有する R-T-B 系希土類永久磁石が、高い残留磁束密度及び高い最大エネルギー積を示すことを開示している。
15 特許文献 3 は、上述した組織を得るために、Dy 等の重希土類元素の含有量が異なる 2 種類以上の R-T-B 系合金粉末を混合するいわゆる混合法を採用する。この場合、各 R-T-B 系合金粉末の組成は、R 元素の合計量が各合金粉末で同じになるようにしている。例えば Nd + Dy の場合、一方の合金粉末を 29.0 % Nd + 1.0 % Dy とし、他方の合金粉末を 15.0 % Nd + 15.0 % Dy とする。また、R 元素以外の元素については、各合金粉末が実質的に同じであるのが好ましいとしている。
20

特許文献 2 による R-T-B 系希土類永久磁石は、得られる保磁力 (iHc) が 14 kOe 程度であり、より一層の保磁力の向上が望まれる。

また、特許文献 3 に開示された提案は、R-T-B 系希土類永久磁石の残留磁束密度及び最大エネルギー積を向上させるために有効な技術である。ところが、保磁力が得にくく、高い残留磁束密度及び保磁力を兼備することが難しい。
25

本発明は、このような技術的課題に基づいてなされたもので、高い残留磁束密度及び高い保磁力を兼備することのできる R-T-B 系希土類永久磁石を提供することを目的とする。

発明の開示

かかる目的を達成するために、重希土類元素を含むR-T-B系希土類永久

磁石における重希土類元素の濃度を所定の範囲とすることにより、高い残留磁

5 束密度及び高い保磁力を兼備するのに有効であることを知見した。

すなわち本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、 $R_2T_{14}B$ 化合物(ただし、

Rは希土類元素の1種又は2種以上(ただし希土類元素はY(イットリウム)

を含む概念である)、TはFe又はFe及びCoを必須とする1種又は2種以上の遷移金属元素)からなる主相結晶粒と、主相結晶粒よりRを多く含む粒界相

10 とを少なくとも備える焼結体からなり、AVE(X)/Y=0.8~1.0、(X/Y)_{max}/(X/Y)_{min}=2.0~13.0を満足することを特徴としている。

ただし、X：前記焼結体中の所定数の前記主相結晶粒における(重希土類元素の重量比)／(全希土類元素の重量比)、

15 Y：前記焼結体全体における(重希土類元素の重量比／全希土類元素の重量比)、

AVE(X)：所定数の前記主相結晶粒について求めたXの平均値、

(X/Y)_{min}：所定数の前記主相結晶粒について求めた(X/Y)の最小値、

20 (X/Y)_{max}：所定数の前記主相結晶粒について求めた(X/Y)の最大値)

本発明のR-T-B系希土類永久磁石において、(X/Y)_{min}=0.1~0.6、(X/Y)_{max}=1.0~1.6を満足することが望ましい。

また本発明のR-T-B系希土類永久磁石において、AVE(X)/Y=0.82~0.98を満足すること、(X/Y)_{max}/(X/Y)_{min}=3.0~10.0を満足すること、(X/Y)_{min}=0.1~0.5、(X/Y)_{max}=1.1~1.5を満足することがさらに望ましい。

さらに本発明のR-T-B系希土類永久磁石において、主相結晶粒が占める

領域（主相）の総面積の 85 %以上が、粒径 15 μm 以下の粒子で占められていること、さらに主相結晶粒が占める領域の総面積の 85 %以上が、粒径 10 μm 以下の粒子で占められていることが望ましい。

本発明の R-T-B 系希土類永久磁石は、R : 25~37 wt %、B : 0. 5~1. 5 wt %、Al : 0. 03~0. 3 wt %、Cu : 0. 15 wt % 以下 (O を含まず)、Co : 2 wt % 以下 (O を含まず)、残部実質的に Fe からなる組成を有することが望ましい。この場合、R として重希土類元素が 0. 1~8. 0 wt % 含有することができる。

以上の本発明による R-T-B 系希土類永久磁石は、 $R_2T_{14}B$ 化合物（ただし、R は希土類元素の 1 種又は 2 種以上、T は Fe 又は Fe 及び Co を必須とする 1 種又は 2 種以上の遷移金属元素）からなる結晶粒と、主相結晶粒より R を多く含む粒界相とを少なくとも備え、R として重希土類元素を含有する焼結体からなる R-T-B 系希土類永久磁石であって、 $R_2T_{14}B$ 相を主体とする低 R 合金粉末と、低 R 合金粉末より R を多く含みかつ R として Dy 及び／又は Tb を含む高 R 合金粉末とを磁場中成形する工程と、磁場中成形で得られた成形体を焼結する工程と、を備え、高 R 合金粉末が、焼結体中に含まれる重希土類元素量の 30 wt % 以上の重希土類元素を含有する本発明の R-T-B 系希土類永久磁石の製造方法により製造することができる。

ここで、焼結体中に含まれる重希土類元素量を 0. 1~8. 0 wt % とすることができるが、このとき高 R 合金粉末は、焼結体中に含まれる重希土類元素量の 50 wt % 以上の重希土類元素を含有することがさらに望ましい。そして得られる焼結体の組成は、前述したように、R : 25~37 wt %、B : 0. 5~1. 5 wt %、Al : 0. 03~0. 3 wt %、Cu : 0. 15 wt % 以下 (O を含まず)、Co : 2 wt % 以下 (O を含まず)、残部実質的に Fe からなることが望ましい。

上記組成の焼結体を得る場合、低 R 合金粉末は、R : 25~38 wt %、B : 0. 9~2. 0 wt %、Al : 0. 03~0. 3 wt %、残部実質的に Fe からなる組成を有すること、さらに高 R 合金粉末は、R : 26~70 wt %、C

- 5 -

○ : 0. 3 ~ 30 wt %、Cu : 0. 03 ~ 5. 0 wt %、Al : 0. 03 ~ 0. 3 wt %、残部実質的にFeからなる組成を有することが高い磁気特性を得る上で望ましい。

5 図面の簡単な説明

第1図は第1実施例で用いた低R合金及び高R合金の組成を示す図表、第2図は第1実施例で得られた焼結磁石の化学組成及び磁気特性を示す図表、第3図は実施例1の元素マッピングの結果を示す図、第4図は比較例1の元素マッピングの結果を示す図、第5図は第1実施例で得られた焼結磁石の主相結晶粒のDy濃度測定結果を示す図表、第6図は第2実施例で得られた焼結磁石の化学組成及び磁気特性を示す図表、第7図は第2実施例で得られた焼結磁石の主相結晶粒のDy濃度測定結果を示す図表、第8図は実施例1について、その鏡面研磨面の顕微鏡観察像を画像解析することにより求めた、主相結晶粒の円相当径とその面積割合を示すグラフ、第9図は実施例3について、その鏡面研磨面の顕微鏡観察像を画像解析することにより求めた、主相結晶粒の円相当径とその面積割合を示すグラフ、第10図は実施例4について、その鏡面研磨面の顕微鏡観察像を画像解析することにより求めた、主相結晶粒の円相当径とその面積割合を示すグラフ、第11図は実施例5について、その鏡面研磨面の顕微鏡観察像を画像解析することにより求めた、主相結晶粒の円相当径とその面積割合を示すグラフ、第12図は第3実施例で用いた低R合金及び高R合金の組成を示す図表、第13図は第3実施例で得られた焼結磁石の化学組成及び磁気特性を示す図表、第14図は実施例6の元素マッピングの結果を示す図、第15図は比較例3の元素マッピングの結果を示す図、第16図は第3実施例で得られた焼結磁石の主相結晶粒のDy濃度測定結果を示す図表、第17図は第3実施例で得られた焼結磁石の結晶粒径の測定結果を示す図表、第18図は第4実施例で用いた低R合金及び高R合金の組成を示す図表、第19図は第4実施例で得られた焼結磁石の化学組成及び磁気特性を示す図表、第20図は比較例5の元素マッピングの結果を示す図、第21図比較例6の元素マッピングの結

果を示す図、第22図は第4実施例で得られた焼結磁石の主相結晶粒のD_y濃度測定結果を示す図表、第23図は比較例5の測定対象となった主相結晶粒に対するX/Yの割合を示す図、第24図は比較例6の測定対象となった主相結晶粒に対するX/Yの割合を示す図、第25図は第5実施例で用いた低R合金及び高R合金の組成を示す図表、第26図は第5実施例で得られた焼結磁石の化学組成及び磁気特性を示す図表、第27図第4実施例で得られた焼結磁石の主相結晶粒のD_y濃度測定結果を示す図表、第28図は第5実施例で得られた焼結磁石の主相結晶粒の粒径の測定結果を示す図表、第29図は第6実施例で用いた低R合金及び高R合金の組成を示す図表、第30図は第6実施例で得られた焼結磁石の化学組成及び磁気特性を示す図表、第31図は第6実施例で得られた焼結磁石の主相結晶粒のD_y濃度測定結果を示す図表である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のR-T-B系希土類永久磁石について詳述する。

15 <組織>

本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、よく知られているように、R₂T₁₄B結晶粒（Rは希土類元素の1種又は2種以上、TはFe又はFe及びCoを必須とする遷移金属元素の1種又は2種以上）からなる主相と、この主相よりもRを多く含む粒界相とを少なくとも含む焼結体から構成される。

20 本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、焼結体の主相を構成するR₂T₁₄B結晶粒に含まれる重希土類元素の濃度が、粒子ごとに大きく異なっている。しかも、主相結晶粒における（重希土類元素量（wt%）／全希土類元素量（wt%），この値をXとする）の平均値（AVE（X））は、焼結体全体における（重希土類元素量（wt%）／全希土類元素量（wt%），この値をYとする）の値以下となる。このことが、本発明のR-T-B系希土類永久磁石に高い残留磁束密度を付与する上で重要である。つまり、磁石の磁化を担う主相結晶粒の平均した重希土類元素濃度が平均的に低くなることで、主相結晶粒の飽和磁化（M_s）が高くなり、結果として焼結体としての残留磁束密度が高くなるも

のと解される。特に、AVE (X) / Y = 0. 8 ~ 1. 0 とすることが、高い残留磁束密度を得るために重要である。

本発明の R-T-B 系希土類永久磁石において、特に、AVE (X) / Y = 0. 8 ~ 1. 0 とすることが重要である。AVE (X) が 0. 8 未満では高い保磁力が得にくいからである。一方、AVE (X) が 1. 0 を超えると、残留磁束密度の向上効果を十分に享受することができない。望ましい AVE (X) / Y は 0. 82 ~ 0. 98、さらに望ましい AVE (X) / Y = 0. 84 ~ 0. 95 である。

本発明において、高い残留磁束密度を得るための指標として、所定数の主相結晶粒について求めた X/Y の最小値 (X/Y)_{min}、最大値 (X/Y)_{max} が、 $0.1 \leq (X/Y)_{min} \leq 0.6$ 、 $1.0 \leq (X/Y)_{max} \leq 1.6$ となることが望ましい。 $(X/Y)_{min}$ の望ましい範囲は 0.1 ~ 0.5、さらに望ましい範囲は 0.1 ~ 0.3 である。また、 $(X/Y)_{max}$ の望ましい範囲は、1.1 ~ 1.5、さらに望ましい範囲は 1.2 ~ 1.4 である。なお、所定数は、80 個程度とすればよい。

$(X/Y)_{max} / (X/Y)_{min}$ は、主相における重希土類元素の濃度差を示すことになるが、本発明の R-T-B 系希土類永久磁石は、 $(X/Y)_{max} / (X/Y)_{min}$ を 2.0 ~ 13.0、望ましくは 3.0 ~ 10.0、さらに望ましくは 4.0 ~ 9.0 とする。

本来有している高い保磁力を發揮するために、本発明の R-T-B 系希土類永久磁石は、主相結晶粒が占める領域の総面積の 85% 以上が、粒径 15 μm 以下の粒子で占められていることが望ましい。より望ましくは、主相結晶粒の総面積の 85% 以上が、粒径 10 μm 以下の粒子で占められる。この規定は、本発明の R-T-B 系希土類永久磁石が粗大な結晶粒子を含まないことの指標となる。この中で、本発明の R-T-B 系希土類永久磁石は、主相結晶粒の平均粒径が 2.5 ~ 10 μm の範囲にあることがより望ましい。

以上のように粗大な主相結晶粒を含まない焼結体を得るためにには、後述するように微粉碎粉末の粒径を小さくし、かつ焼結温度を低めに設定すればよい。

なお、主相結晶粒の粒径、面積は、後述する実施例に示すように、焼結体の研磨面の顕微鏡観察像を画像解析により求めることができる。

<化学組成>

次に、本発明のR-T-B系希土類永久磁石の望ましい化学組成について説明する。ここでいう化学組成は、焼結後における化学組成をいう。

本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、希土類元素(R)を25～37wt%含有する。

ここで、本発明におけるRは、Y(イットリウム)を含む概念を有している。したがって本発明におけるRは、Y(イットリウム), La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb及びLuの1種又は2種以上から選択される。Rの量が25wt%未満であると、R-T-B系希土類永久磁石の主相となる $R_2T_{14}B$ 相の生成が十分ではなく軟磁性を持つ α -Feなどが析出し、保磁力が著しく低下する。一方、Rが37wt%を超えると主相である $R_2T_{14}B$ 相の体積比率が低下し、残留磁束密度が低下する。またRが酸素と反応し、含有する酸素量が増え、これに伴い保磁力発生に有効なRリッチ相が減少し、保磁力の低下を招く。したがって、Rの量は25～37wt%とする。望ましいRの量は28～35wt%、さらに望ましいRの量は29～33wt%である。なお、ここでいうRの量は重希土類元素を含んでいる。

Nd、Prは資源的に豊富で比較的安価であることから、Rとしての主成分をNdとすることが好ましい。一方、本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、保磁力向上のため重希土類元素を含む。ここで、本発明における重希土類元素とは、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuの1種又は2種以上をいう。この中では、Dy、Ho、Tbの1種又は2種以上を含有するのが最も望ましい。よって、RとしてのNd又はNdとPr及びDy、Ho、Tbの1種又は2種以上を選択し、Nd又はNdとPr及びDy、Ho、Tbの1種又は2種以上の合計を25～37wt%、望ましくは28～35wt%とする。そして、この範囲において、Dy、Ho、Tbの1種又は2種以上の量は0.1

- 9 -

～8. 0 w t %とすることが望ましい。Dy、Ho、Tbの1種又は2種以上の含有量は、残留磁束密度及び保磁力のいずれを重視するかによって上記範囲内においてその量を定めることができる。つまり、高い残留磁束密度を得たい場合にはDy、Ho、Tbの1種又は2種以上の量を0. 1～3. 5 w t %と
5 低めに設定し、高い保磁力を得たい場合にはDy、Ho、Tbの1種又は2種以上の量を3. 5～8. 0 w t %と高めに設定すればよい。

また、本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、ホウ素(B)を0. 5～4. 5 w t %含有する。Bが0. 5 w t %未満の場合には高い保磁力を得ることができない。一方で、Bが4. 5 w t %を超えると残留磁束密度が低下する傾向
10 がある。したがって、上限を4. 5 w t %とする。望ましいBの量は0. 5～1. 5 w t %、さらに望ましいBの量は0. 8～1. 2 w t %である。

本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、Al及びCuの1種又は2種を0. 02～0. 5 w t %の範囲で含有することができる。この範囲でAl及びCuの1種又は2種を含有させることにより、得られるR-T-B系希土類永久磁
15 石の高保磁力化、高耐食性化、温度特性の改善が可能となる。Alを添加する場合において、望ましいAlの量は0. 03～0. 3 w t %、さらに望ましいAlの量は、0. 05～0. 25 w t %である。また、Cuを添加する場合において、望ましいCuの量は0. 15 w t %以下(0を含まず)、さらに望ましいCuの量は0. 03～0. 12 w t %である。

20 本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、Coを2 w t %以下(0を含まず)、望ましくは0. 1～1. 0 w t %、さらに望ましくは、0. 3～0. 7 w t %含有することができる。CoはFeと同様の相を形成するが、キュリー温度の向上、粒界相の耐食性向上に効果がある。

本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、他の元素の含有を許容する。例えば、Zr、Ti、Bi、Sn、Ga、Nb、Ta、Si、V、Ag、Ge等の元素を適宜含有させることができる。一方で、酸素、窒素、炭素等の不純物元素を極力低減することが望ましい。特に磁気特性を害する酸素は、その量を5 000 ppm以下とすることが望ましい。酸素量が多いと非磁性成分である希

土類酸化物相が増大して、磁気特性を低下させるからである。

<製造方法>

本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、 $R_2T_{14}B$ 相を主体とする合金（以下、低R合金）からなる粉末と、低R合金よりRを多く含む合金（以下、高R合金）からなる粉末とを混合する混合法により製造することができる。加えて、重希土類元素を高R合金に添加することが本発明の組織を得る上で望ましい。以上を前提として、本発明のR-T-B系希土類永久磁石の好適な製造方法について説明する。

低R合金及び高R合金はともに、真空又は不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中でストリップキャスティング、その他公知の溶解法により作製することができる。

低R合金は、希土類元素、Fe、Co及びBの他に、Cu及びAlを構成元素として含有する。低R合金の化学組成は、最終的に得たいR-T-B系希土類永久磁石の化学組成に応じて適宜定められるが、望ましくは、25～38wt%R-0.9～2.0wt%B-0.03～0.3wt%Al-bal. Feの組成範囲とする。本発明のR-T-B系希土類永久磁石を得るために、低R合金の希土類元素量を30wt%以上とすることが重要である。低R合金の希土類元素量を高めに設定することにより焼結性を向上して、上述した微細な結晶組織を得るためである。また、本発明の特徴である組織を得るためにも、低R合金の希土類元素量を30%以上とすることが望ましい。

また、高R合金にも、希土類元素、Fe及びCoの他に、Cu及びAlを含有させることができる。高R合金の化学組成は、最終的に得たいR-T-B系希土類永久磁石の化学組成に応じて適宜定められるが、望ましくは、26～70wt%R-0.3～30wt%Co-0.03～5.0wt%Cu-0.03～0.3wt%Al-bal. Feの組成範囲とする。ここで、重希土類元素は高R合金に含有させる必要がある。上述した本発明の組織を得るために必要であり、低R合金のみに重希土類元素を含有させたのでは上述した本発明の組織を得ることができないからである。なお、高R合金に重希土類元素が含有

されていれば、低R合金に重希土類元素が含有されていてもよい。つまり、本発明は、高R合金のみに重希土類元素が含有される場合、並びに低R合金及び高R合金の両者に重希土類元素が含有される場合を包含している。低R合金及び高R合金の両者に重希土類元素が含有される場合、最終的に含有される重希
5 土類元素量の30wt%以上、望ましくは50wt%以上を高R合金に含有させることが望ましい。

原料合金としての低R合金及び高R合金は別々に又は一緒に粉碎される。粉碎工程は、一般に粗粉碎工程と微粉碎工程とに分けられる。

まず、粗粉碎において低R合金及び高R合金は、粒径数百 μm 程度になるまで粉碎される。粗粉碎は、スタンプミル、ジョークラッシャー、ブラウンミル等を用い、不活性ガス雰囲気中にて行なうことが望ましい。粗粉碎性を向上させるために、水素の吸蔵・放出処理をさせた後、粗粉碎を行なうことが効果的である。
10

粗粉碎工程後、微粉碎工程に移る。粒径数百 μm 程度の粗粉碎粉は、平均粒
15 径3～5 μm になるまで微粉碎される。本発明は、このように微細な粉末を用いるとともに、低R合金の希土類元素量を高めに設定することにより、比較的低い焼結温度域においても高い残留磁束密度及び保磁力を兼備させることができる。なお、微粉碎にはジェットミルを用いることができる。

微粉碎工程において低R合金及び高R合金を別々に粉碎した場合には、微粉碎された低R合金粉末及び高R合金粉末とを窒素雰囲気中で混合する。低R合金粉末及び高R合金粉末の混合比率は、重量比で80：20～97：3の範囲から選択することができる。低R合金及び高R合金と一緒に粉碎する場合の混合比率も同様である。微粉碎時にステアリン酸亜鉛やオレイン酸アミド等の添加剤を0.01～0.3wt%程度添加することにより、成形時の配向性を向上することができる。
20
25

次いで、低R合金粉末及び高R合金粉末からなる混合粉末を磁場中成形する。この磁場中成形は、12.0～17.0kOe(955～1353mA/mmPa)の磁場中で、0.7～2.0t/cm²(69～196MPa)程度の圧

力で行なえばよい。

磁場中成形後、その成形体を真空又は不活性ガス雰囲気中で焼結する。焼結温度は、組成、粉碎方法、粒度と粒度分布の違い等、諸条件により調節する必要があるが、1000～1150°Cで1～5時間程度焼結すればよい。本発明
5 のR-T-B系希土類永久磁石は、この温度範囲の中で1050°C以下の比較的低い温度域の焼結においても高い残留磁束密度及び高い保磁力を得ることができるという効果を奏する。

焼結後、得られた焼結体に時効処理を施すことができる。この工程は、保磁力を制御する上で重要な工程である。時効処理を2段に分けて行なう場合には、
10 800°C近傍、600°C近傍での所定時間の保持が有効である。800°C近傍での熱処理を焼結後に行なうと、保磁力が増大するため、混合法においては特に有効である。また、600°C近傍の熱処理で保磁力が大きく増加するため、時効処理を1段で行なう場合には、600°C近傍の時効処理を施すとよい。

次に、具体的な実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

15 <第1実施例>

低R合金及び高R合金を、Ar雰囲気中で高周波溶解により作製した。低R合金及び高R合金の各組成を第1図に示す。なお、第1図中、実施例1、2は、重希土類元素であるDyを高R合金に添加しているのに対して、比較例1、2はDyを低R合金に添加している。

20 作製した低R合金及び高R合金は、室温にて水素を吸蔵させた後、Ar雰囲気中で600°C×1時間の脱水素処理を施した。

水素吸蔵・放出処理を施した低R合金及び高R合金を窒素雰囲気中にてブランミルにより粗粉碎を行い、さらに、高压窒素ガスを用いたジェットミルによる微粉碎を行い、平均粒径が3.5 μmの微粉碎粉末を得た。なお、低R合金及び高R合金は粗粉碎時に混合し、また、微粉碎を行なう前に粉碎助剤としてオレイン酸アミドを0.05%添加した。

得られた微粉末を1200kA/m(15kOe)の磁場中で147MPa(1.5ton/cm²)の圧力で成形して成形体を得た。この成形体を真空中

において、1030°Cで4時間焼結した後に、急冷した。次いで得られた焼結体に850°C×1時間と540°C×1時間（とともにAr雰囲気中）の2段時効処理を施した。

得られた焼結磁石の化学組成を蛍光X線分析により求めた。また、B-Hト
5 レーザにより残留磁束密度（Br）及び保磁力（HcJ）を測定した。その結果を第2図に示す。

第2図に示すように、実施例1、2及び比較例1、2による焼結磁石は、化学組成がほとんど一致しており、かつ保磁力（HcJ）も同程度である。しかし、実施例1、2により焼結磁石は、比較例による焼結磁石よりも10 残留磁束密度（Br）が200～400G高い値を示している。

実施例1及び比較例1の焼結体について、EPMA（Electron Probe Micro Analyzer：（株）島津製作所製 EPMA-1600）を用いて元素マッピングを行った。第3図に実施例1、第4図に比較例1の結果を示す。なお、第3図及び第4図の(a)～(c)は各々Nd、Pr、Dyの元素マッピング結果、(d)15 はマッピングと同視野の反射電子像を示している。

第3図(a)、(b)、(c)と、第3図(d)とを対比すると、第3図(d)の白色部分に対応する第3図(a)、(b)、(c)の淡色の領域は、Nd、Pr、
20 Dyの各元素の濃度が高くなっていることから、粒界三重点を示している。以下、この領域をRリッチ相と呼ぶ場合がある。また、第4図においても、第4図(d)の白色部分は、第4図(a)、(b)、(c)との対比から、Rリッチ相を示すことがわかる。

第4図(c)に示すように、比較例1におけるDyの濃度は、Rリッチ相を除き、Rリッチ相よりも低い値でほぼ一様となっていることがわかる。これに対して、第3図(c)から、実施例1においては、Rリッチ相を除く主相の領域に濃淡がありDyの濃度が高い部分と低い部分が存在していることがわかる。このことは、実施例1がDy濃度の高い主相結晶粒とDy濃度の低い主相結晶粒とが混在したR-T-B系希土類永久磁石であることを示している。

以上のように、実施例1と比較例1とは、Dyの分布状態に大きな差異があ

ることがわかった。

次に、実施例 1 及び比較例 1 の焼結体を構成する個々の主相結晶粒について、
Nd、Dy 及びPr の 3 元素を対象とする定量分析を行った。なお、分析は前述の EPMA を用い、各焼結体について 80 個の主相結晶粒子について行った。

5 以上の定量分析の結果及び前述の蛍光 X 線による焼結体全体の組成分析の結果に基づいて、以下の値を算出した。結果を第 5 図に示す。

$$X = \text{主相結晶粒における } (Dy \text{ の w t \%}) / (TRE \text{ の w t \%})$$

$$Y = \text{焼結体全体における } (Dy \text{ の w t \%}) / (TRE \text{ の w t \%})$$

$$(X \text{ の平均値}) / Y = AVE(X) / Y$$

10 $X / Y \text{ の最小値} = (X / Y)_{min}, X / Y \text{ の最大値} = (X / Y)_{max}$

$$TRE = Dy + Nd + Pr$$

第 5 図に示すように、焼結体全体における TRE 量に対する Dy 量の比である Y は、実施例 1 及び比較例 1 とともに 9 近傍の値を示し大きな差異はない。しかし、主相結晶粒における TRE 量に対する Dy 量の比である X の平均値 (AVE (X)) は、実施例 1 の方が比較例 1 よりも明らかに小さい。したがって、実施例 1 の AVE (X) / Y は、1 以下であって、かつ比較例 1 よりも小さい値となった。つまり、焼結体全体の組成としては実施例 1 と比較例 1 の間に差異はないといえるが、主相結晶粒については、実施例 1 の方が主相における Dy の濃度が小さく、結果として、実施例 1 の方が平均した飽和磁化 (Ms) が高くなり、残留磁束密度 (Br) が向上したものと解される。

実施例 2 及び比較例 2 についても、第 5 図に示すように、実施例 1 及び比較例 1 と同様の結果が得られている。

第 5 図に示すように、実施例 1 及び実施例 2 は、 $(X / Y)_{min}$ が 0.12、
0.15、 $(X / Y)_{max}$ が 1.43、1.33 であり、 $(X / Y)_{max} / (X / Y)_{min}$ が 11.92、8.87 である。これに対して比較例 1 及び比較例 2 は、 $(X / Y)_{min}$ が 1.01、1.05、 $(X / Y)_{max}$ が 1.25、1.27 であり、 $(X / Y)_{max} / (X / Y)_{min}$ が 1.24、1.21 である。つまり、実施例 1 及び実施例 2 は主相結晶粒における Dy の濃度

変動が、比較例 1 及び比較例 2 に比べて大きいことが確認された。

＜第 2 実施例＞

実施例 1 と同様の組成の低 R 合金及び高 R 合金を用意し、微粉碎粉末粒径（平均粒径）、焼結温度を以下のように変えた以外は第 1 実施例と同様のプロセスにより焼結磁石を作製した。得られた焼結磁石について、実施例 1 と同様の組成分析、磁気特性の測定を行った。その結果を第 6 図に示す。

実施例 1：微粉碎粉末粒径 = 3.5 μm、焼結温度 = 1030°C

実施例 3：微粉碎粉末粒径 = 3.5 μm、焼結温度 = 1050°C

実施例 4：微粉碎粉末粒径 = 4.5 μm、焼結温度 = 1030°C

実施例 5：微粉碎粉末粒径 = 4.5 μm、焼結温度 = 1050°C

第 6 図に示すように、焼結体の組成は実施例 1、3～5 がほぼ一致している。

しかし、実施例 1、3～5 の残留磁束密度 (Br) 及び保磁力 (HcJ) を比較すると、焼結温度の上昇に伴って保磁力 (HcJ) が若干低下する傾向にあるが、いずれも 21.0 kOe 以上の高い値を示している。また、実施例 1 と実施例 4、及び実施例 3 と実施例 5 とを比較すると、微粉碎粉末の粒径が小さいほど高い保磁力 (HcJ) が得られることがわかる。

第 7 図に第 1 実施例と同様にして求めた AVE (X)、Y、AVE (X) / Y、(X / Y) min、(X / Y) max の値を示すが、実施例 1、3～5 に特段の差異は見られない。

実施例 1、3～5 の焼結体について、その鏡面研磨面の顕微鏡観察像を画像解析することにより、主相結晶粒の円相当径とその面積割合を求めた。その結果を第 8 図～第 11 図に示す。

第 8 図～第 11 図において、縦棒グラフは主相結晶粒径を 1 μm 每に範囲を区切り、測定対象とした全粒子の総面積に対する当該範囲に含まれる主相結晶粒子の面積和の比率を示している。例えば、第 8 図～第 11 図の横軸が 4 μm と 5 μm の間の棒グラフは、測定対象として全粒子の総面積に対する、粒径が 4～5 μm の範囲にある主相結晶粒の面積和の比率を示している。

また、第 8 図～第 11 図において、折れ線グラフは、粒径の小さい主相結晶

粒からの面積の積算を示している。

実施例 1、3～5について、粒径の小さい主相結晶粒からの面積の和が主相結晶粒の総面積に対して 85%に達した粒径（以下、「S 85」と示すことがある）、粒径 $10 \mu m$ 未満の主相結晶粒の面積和が主相結晶粒の総面積に対する割合（以下、「 $< 10 \mu m$ 」と示すことがある）、粒径 $15 \mu m$ 未満の主相結晶粒の面積和が主相結晶粒の総面積に対する割合（以下、「 $< 15 \mu m$ 」と示すことがある）を求めた。その結果を第 8 図～第 11 図に示す。なお、「S 85」の値が大きくなること、逆に「 $< 10 \mu m$ 」又は「 $< 15 \mu m$ 」の値が小さくなることは、焼結体中の粗大な粒子の割合が増えることを意味している。また、第 8 図～第 11 図において、実線（1）は「S 85」を、点線（2）は「 $< 10 \mu m$ 」を、一点鎖線（3）は、「 $< 15 \mu m$ 」を示している。

第 8 図～第 11 図より、実施例 1、3～5 の順に、「S 85」が大きくなり、粗大な粒子の割合が増加することがわかる。第 6 図に示したように、実施例 1、3～5 の順に保磁力（HcJ）が低くなることから、高い保磁力（HcJ）を得るためには、「S 85」を $15 \mu m$ 以下（実施例 1、3、4 が対応）とすることが望ましく、さらには「S 85」を $10 \mu m$ 以下（実施例 1、3 が対応）とすることが望ましい。

<第 3 実施例>

第 12 図に示す低 R 合金及び高 R 合金を使用し、微粉碎粉末の粒径を以下のようにするとともに、焼結温度を $1070^{\circ}C$ とした以外は第 1 実施例と同様のプロセスにより焼結磁石を作製した。得られた焼結磁石について、第 1 実施例と同様の測定、観察を行った。焼結体の化学組成と磁気特性を第 13 図に、元素マッピングの結果を第 14 図（実施例 6）及び第 15 図（比較例 3）に示す。なお、実施例 6 は焼結体における Dy の 37 wt\% を高 R 合金粉末に含有させ、実施例 7 は焼結体における Dy の 52 wt\% を高 R 合金粉末に含有させている。また、各焼結磁石の AVE (X)、Y、AVE (X) / Y、(X / Y) min、(X / Y) max の値を第 16 図に示す。さらに、各焼結磁石について、「S 50」、「S 85」、「 $< 10 \mu m$ 」、「 $< 15 \mu m$ 」を求めた。なお、「S 50」は、粒径の

小さい主相結晶粒からの面積の和が主相結晶粒の総面積に対して 50 %に達した粒径であり、本発明における平均結晶粒径を意味する。その結果を第 17 図に示す。

実施例 6 = 4. 6 μm 、実施例 7 = 4. 8 μm

5 比較例 3 = 5. 8 μm 、比較例 4 = 5. 9 μm

第 13 図に示すように、実施例 6 及び比較例 3、実施例 7 及び比較例 4 による焼結磁石は、各々化学組成がほとんど一致しており、かつ保磁力 (HcJ) も同程度である。しかし、実施例 6、7 による焼結磁石は、比較例 3、4 による焼結磁石よりも残留磁束密度 (Br) が 200 ~ 400 G 高い値を示している。なお、第 3 実施例は Dy の含有量が高いために、高い保磁力 (HcJ) を得ることができる。

第 14 図に示すように、実施例 6 による焼結磁石は、実施例 1 と同様に、R リッチ相を除く領域でも Dy の濃度が高い部分と低い部分が存在している。これに対して第 15 図の比較例 3 における Dy の濃度は、比較例 1 と同様に、R 15 リッチ相及び一部の例外を除く主相の領域は、R リッチ相よりも低い値でほぼ一様となっている。

第 16 図に示すように、Y は、実施例 6 及び比較例 3、実施例 7 及び比較例 4 が各々ほとんど差異はない。しかし、AVE (X) は、実施例 6 の方が比較例 3 よりも明らかに小さい。したがって、実施例 6 の AVE (X) / Y は、1 20 以下であって、かつ比較例 3 よりも小さい値となった。つまり、焼結全体の組成としては実施例 6 の方が主相結晶粒における Dy の濃度が小さく、結果として、実施例 6 の方が平均した飽和磁化 (Ms) が高くなり、残留磁束密度 (Br) が向上したものと解される。実施例 7 及び比較例 4 も同様の傾向を示している。

25 また、実施例 6 及び 7 は (X/Y) min が本発明の範囲 (0. 1 ~ 0. 6) にあるが、比較例 3 及び 4 は各々 0. 88、0. 73 と本発明の範囲を超えている。

第 17 図に示すように、実施例 6 及び 7 は、「S50」が 8 ~ 10 μm の範囲

にあり、かつ「S 8 5」が $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。また、「 $<15\text{ }\mu\text{m}$ 」が85%以上、「 $<10\text{ }\mu\text{m}$ 」が50%以上の値を示している。これに対して、比較例3及び4は、「S 5 0」が $10\sim13\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあり、「S 8 5」が $15\text{ }\mu\text{m}$ を超えている。しかも、「 $<15\text{ }\mu\text{m}$ 」が80%未満、「 $<10\text{ }\mu\text{m}$ 」が50%未満の値
5 を示していることがわかる。

<第4実施例>

第18図に示す低R合金及び高R合金を使用し、微粉碎粉末の粒径を以下のようにするとともに、焼結温度を 1030°C とした以外は第1実施例と同様のプロセスにより焼結磁石を作製した。得られた焼結磁石について、第1実施例
10 と同様の測定、観察を行った。焼結体の化学組成と磁気特性を第19図に、元素マッピングの結果を第20図(比較例5)及び第21図(比較例6)に示す。また、各焼結磁石のAVE(X)、Y、AVE(X)/Y、(X/Y)_{min}、(X/Y)_{max}の値を第22図に示す。さらに、測定対象となった主相結晶粒に対するX/Yの割合を第23図(比較例5)及び第24図(比較例6)に示す。
15 実施例8= $3.2\text{ }\mu\text{m}$ 、比較例5= $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 、比較例6= $3.1\text{ }\mu\text{m}$

第22図に示すように、実施例8、比較例5及び比較例6による焼結磁石は、化学組成がほとんど一致しており、かつ残留磁束密度(B_r)も同程度である。しかし、実施例8に比べて比較例5及び比較例6の保磁力(H_{cJ})が劣ることがわかる。

20 第20図及び第21図を参照すると、比較例5及び比較例6とともに、実施例1と同様にRリッチ相を除く主相領域にDyの濃度が高い部分と低い部分が存在している。それにもかかわらず保磁力(H_{cJ})は上述のように実施例8に比べて低い。

ここで、第22図、第23図及び第24図に示すように、比較例5及び比較
25 例6は、(X/Y)_{max}の値は大きく、2.0を超えていて、つまり比較例5及び比較例6は、X/Yの分布が非常に広くなっている。このように、Rリッチ相を除く主相の領域にDyの濃度が高い部分と低い部分が存在していても、X/Yの分布が広すぎると保磁力(H_{cJ})の低下を招くことから、本発明で

は、 $(X/Y)_{min} = 0.1 \sim 0.6$ 、 $(X/Y)_{max} = 1.0 \sim 1.6$ に規制する。

<第5実施例>

第25図に示す低R合金及び高R合金を使用し、微粉碎粉末の粒径を以下のようにするとともに、焼結温度を1030°Cとした以外は第1実施例と同様のプロセスにより焼結磁石を作製した。得られた焼結磁石について、第1実施例と同様の測定、観察を行った。焼結体の化学組成と磁気特性を第26図に示す。なお、実施例9、実施例10は焼結体におけるTbの62wt%を高R合金粉末に含有させている。また、各焼結磁石のAVE(X)、Y、AVE(X)/Y、 $(X/Y)_{min}$ 、 $(X/Y)_{max}$ の値を第27図に示す。

実施例9 = 4.0 μm、実施例10 = 4.2 μm、

比較例7 = 4.1 μm、比較例8 = 4.0 μm

第26図に示すように、重希土類元素としてTbを用いることにより、24kOe以上の高い保磁力(Hcj)が得られることがわかる。また、第26図より、実施例9、実施例10、比較例7及び比較例8による焼結磁石は、化学組成がほとんど一致しているが、実施例9、実施例10に比べて比較例7及び比較例8の残留磁束密度(Br)が劣ることがわかる。

ここで、第27図、第28図に示すように、実施例9、実施例10、比較例7及び比較例8は、焼結体中に粗大な粒子の割合が少なく焼結体組織としては良いが、比較例7及び比較例8は、AVE(X)/Yの値が1.0を超えているとともに、 $(X/Y)_{min}$ が0.6を超えている。このことが、残留磁束密度(Br)の低下を招く原因である。

<第6実施例>

第29図に示す低R合金及び高R合金を使用し、微粉碎粉末の粒径を以下のようにするとともに、焼結温度を1030°Cとし、実施例11及び比較例9については水素処理(粉碎処理後の回収)から焼結(焼結炉に投入する)までの各工程の雰囲気を、100ppm未満の酸素濃度に抑えたこと、及び焼結温度を1070°Cとした以外は第1実施例と同様のプロセスにより焼結磁石を作製

した。

得られた焼結磁石について、第1実施例と同様の測定、観察を行った。焼結体の化学組成と磁気特性を第30図に示す。また、各焼結磁石のAVE(X)、Y、AVE(X)／Y、(X/Y)_{min}、(X/Y)_{max}の値を第31図に5示す。

実施例1 1 = 3. 1 μm、実施例1 2 = 3. 0 μm、

比較例9 = 3. 1 μm、比較例1 0 = 3. 0 μm

第30図に示すように、希土類元素の量が低いと残留磁束密度(B_r)が高くかつ保磁力(H_{cJ})が低くなり、希土類元素の量が高いと残留磁束密度(B_r)が低くかつ保磁力(H_{cJ})が高くなることが分かる。10

第30図より、実施例1 1 及び比較例9、実施例1 2 及び比較例1 0 による焼結磁石は、各々化学組成がほとんど一致している。しかし、実施例1 1 に比べて比較例9が、また実施例1 2 に比べて比較例1 0 は、残留磁束密度(B_r)が劣ることがわかる。これは、第31図に示すように、比較例9及び比較例1 15 0 は、AVE(X)／Yの値が1. 0を超えているとともに、(X/Y)_{min}が0. 6を超えている。このことが、残留磁束密度(B_r)の低下を招く原因である。

産業上の利用可能性

20 以上説明したように、本発明によれば、高い残留磁束密度及び高い保磁力を兼備することのできるR-T-B系希土類永久磁石を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. $R_2T_{14}B$ 化合物（ただし、Rは希土類元素の1種又は2種以上（希土類元素はY（イットリウム）を含む概念である）、TはFe又はFe及びCoを必須とする1種又は2種以上の遷移金属元素）からなる主相結晶粒と、

前記主相結晶粒よりRを多く含む粒界相とを少なくとも備える焼結体からなり、

$AVE(X) / Y = 0.8 \sim 1.0$ 、

$(X/Y)_{max} / (X/Y)_{min} = 2.0 \sim 13.0$

10 を満足することを特徴とするR-T-B系希土類永久磁石。

（ただし、X：前記焼結体中の所定数の前記主相結晶粒における（重希土類元素の重量比）／（全希土類元素の重量比）、

Y：前記焼結体全体における（重希土類元素の重量比／全希土類元素の重量比）、

15 AVE(X)：所定数の前記主相結晶粒について求めたXの平均値、

$(X/Y)_{min}$ ：所定数の前記主相結晶粒について求めた (X/Y) の最小値、

$(X/Y)_{max}$ ：所定数の前記主相結晶粒について求めた (X/Y) の最大値）

20

2. $(X/Y)_{min} = 0.1 \sim 0.6$ 、 $(X/Y)_{max} = 1.0 \sim 1.6$ を満足することを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系希土類永久磁石。

25 3. AVE(X) / Y = 0.82 ~ 0.98 を満足することを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系希土類永久磁石。

4. $(X/Y)_{max} / (X/Y)_{min} = 3.0 \sim 10.0$ を満足することを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系希土類永久磁石。

5. $(X/Y)_{min} = 0.1 \sim 0.5$ 、 $(X/Y)_{max} = 1.1 \sim 1.5$ を満足することを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系希土類永久磁石。

5 6. 前記主相結晶粒が占める領域の総面積の85%以上が、粒径 $15\mu m$ 以下の粒子で占められていることを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系希土類永久磁石。

10 7. 前記主相結晶粒が占める領域の総面積の85%以上が、粒径 $10\mu m$ 以下の粒子で占められていることを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系希土類永久磁石。

15 8. R : 25~37wt%、B : 0.5~1.5wt%、Al : 0.03~0.3wt%、Cu : 0.15wt%以下(0を含まず)、Co : 2wt%以下(0を含まず)、残部実質的にFeからなる組成を有することを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系希土類永久磁石。

9. Rとして重希土類元素が0.1~8.0wt%含有することを特徴とする請求項8に記載のR-T-B系希土類永久磁石。

20

10. $R_2T_{14}B$ 化合物(ただし、Rは希土類元素の1種又は2種以上、TはFe又はFe及びCoを必須とする1種又は2種以上の遷移金属元素)からなる主相結晶粒と、前記主相結晶粒よりRを多く含む粒界相とを少なくとも備え、Rとして重希土類元素を含有する焼結体からなるR-T-B系希土類永久磁石の製造方法であって、

$R_2T_{14}B$ 相を主体とする低R合金粉末と、前記低R合金粉末よりRを多く含みかつRとしてDy及び/又はTbを含む高R合金粉末とを磁場中成形する工程と、

前記磁場中成形で得られた成形体を焼結する工程と、を備え、

前記高R合金粉末が、前記焼結体中に含まれる重希土類元素量の30wt%以上
の重希土類元素を含有することを特徴とするR-T-B系希土類永久磁石
の製造方法。

5

1 1. 前記焼結体中に含まれる重希土類元素量が0.1~8.0wt%である
ことを特徴とする請求項10に記載のR-T-B系希土類永久磁石の製造方法。

1 2. 前記高R合金粉末が、前記焼結体中に含まれる重希土類元素量の50wt%
10以上
の重希土類元素を含有することを特徴とする請求項10に記載のR-T-B系希土類永久磁石の製造方法。

1 3. 前記焼結体は、R:25~37wt%、B:0.5~1.5wt%、A
1:0.03~0.3wt%、Cu:0.15wt%以下(0を含まず)、Co:
15 2wt%以下(0を含まず)、残部実質的にFeからなる組成を有することを特
徴とする請求項10に記載のR-T-B系希土類永久磁石の製造方法。

1 4. 前記低R合金粉末が、R:25~38wt%、B:0.9~2.0wt%、
Al:0.03~0.3wt%、残部実質的にFeからなる組成を有すること
20 を特徴とする請求項10に記載のR-T-B系希土類永久磁石の製造方法。

1 5. 前記高R合金粉末が、R:26~70wt%、Co:0.3~30wt%、
Cu:0.03~5.0wt%、Al:0.03~0.3wt%、残部実質的
25 にFeからなる組成を有することを特徴とする請求項10に記載のR-T-B
系希土類永久磁石の製造方法。

1/31

第1図

	Nd (wt%)	Pr (wt%)	Dy (wt%)	R合計 (wt%)	B (wt%)	Al (wt%)	Co (wt%)	Cu (wt%)	Fe (wt%)	配合比	備考
実施例1 低R合金	26.4	5.5	—	31.9	1.06	0.2	—	—	—	bal.	95 重希土類元素(Dy)
高R合金	—	—	60.2	60.2	—	0.2	10.2	1.4	bal.	5 高R合金含有	
実施例2 低R合金	25.3	5.7	—	31.0	1.12	0.2	—	—	—	bal.	90 重希土類元素(Dy)
高R合金	29.2	0.1	30.3	59.6	—	0.2	5.0	0.7	bal.	10 高R合金含有	
比較例1 低R合金	22.0	5.8	3.4	31.2	1.12	0.2	—	—	—	bal.	90 重希土類元素(Dy)
高R合金	29.0	0.2	—	29.2	—	0.2	5.0	0.7	bal.	10 低R合金含有	
比較例2 低R合金	24.1	5.5	3.2	32.8	1.06	0.2	—	—	—	bal.	95 重希土類元素(Dy)
高R合金	59.6	0.2	—	59.8	—	0.2	10.2	1.4	bal.	5 低R合金含有	

2/31

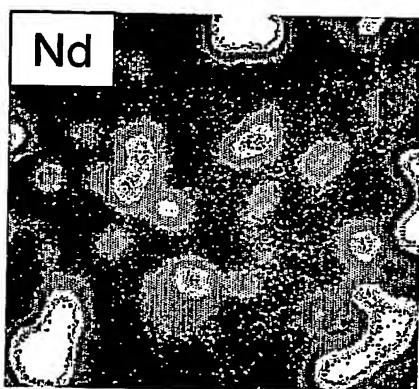
第2図

	Nd (wt%)	Pr (wt%)	Dy (wt%)	R合計 (wt%)	B (wt%)	Al (wt%)	Co (wt%)	Cu (wt%)	Fe (wt%)	Br (kG)	Hcj (kOe)
実施例1	25.1	5.2	3.0	33.3	1.0	0.2	0.5	0.1	bal.	12.90	23.09
実施例2	25.7	5.1	3.0	33.8	1.0	0.2	0.5	0.1	bal.	12.78	23.12
比較例1	25.6	5.2	3.1	33.9	1.0	0.2	0.5	0.1	bal.	12.51	23.18
比較例2	25.9	5.2	3.0	34.1	1.0	0.2	0.5	0.1	bal.	12.50	23.17

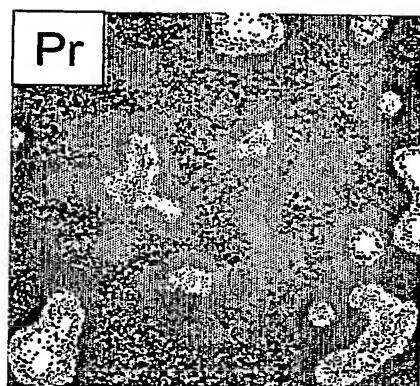
3/31

第3図

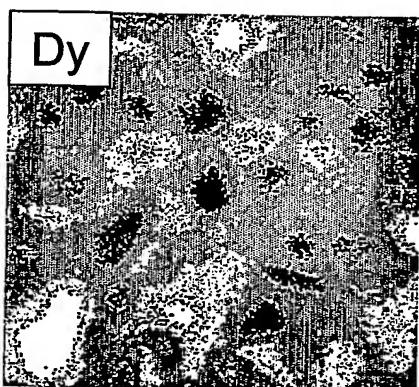
(a)



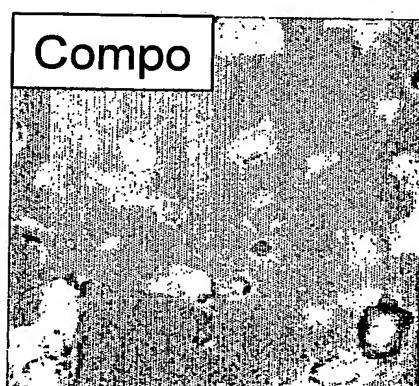
(b)



(c)



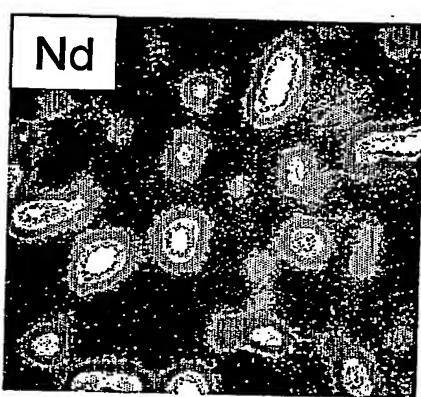
(d)

 $10\mu\text{m}$

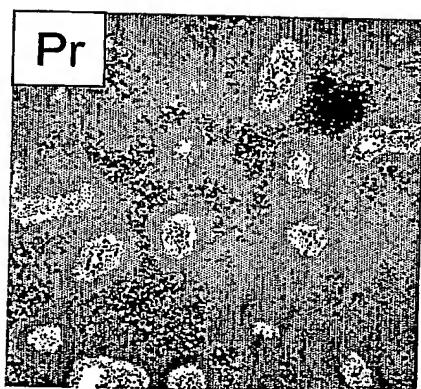
4/31

第4図

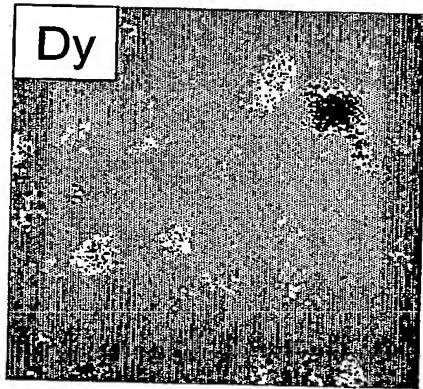
(a)



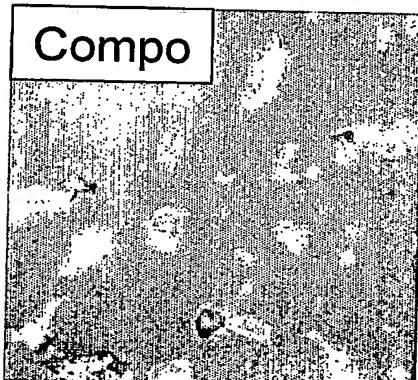
(b)



(c)



(d)



10 μ m

5/31

第5回

	AVE(X)	Y	AVE(X) / Y	(X / Y) min	(X / Y) max	(X / Y) max / (X / Y) min
実施例1	7.58	9.01	0.84	0.12	1.43	11.92
実施例2	8.08	8.88	0.91	0.15	1.33	8.87
比較例1	10.14	9.14	1.11	1.01	1.25	1.24
比較例2	10.21	8.80	1.16	1.05	1.27	1.21

6/31

第6図

	Nd (wt%)	Pr (wt%)	Dy (wt%)	R合計 (wt%)	B (wt%)	Al (wt%)	Co (wt%)	Cu (wt%)	Fe (wt%)	Br (kG)	HcJ (kOe)
実施例1	25.1	5.2	3.0	33.3	1.0	0.2	0.5	0.1	bal.	12.90	23.09
実施例3	25.0	5.2	3.0	33.2	1.0	0.2	0.5	0.1	bal.	12.91	22.83
実施例4	25.4	5.1	3.1	33.6	1.0	0.2	0.5	0.1	bal.	12.89	22.22
実施例5	25.1	5.2	3.1	33.4	1.0	0.2	0.5	0.1	bal.	13.04	21.14

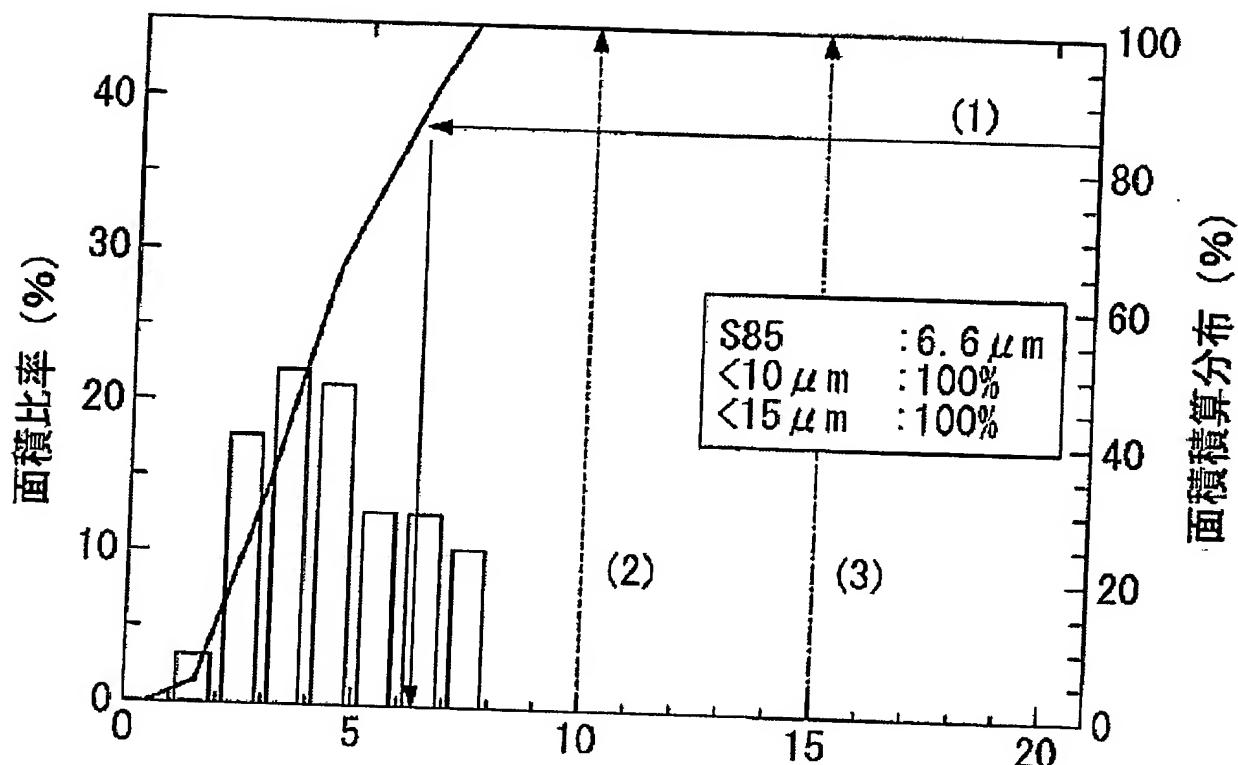
7/31

第7図

	AVE(X)	Y	AVE(X) \wedge Y	(X \wedge Y) min	(X \wedge Y) max	(X \wedge Y) $\max \wedge (X \wedge Y) \min$
実施例1	7.58	9.01	0.84	0.12	1.43	11.92
実施例3	7.50	9.04	0.83	0.22	1.32	6.00
実施例4	7.87	9.22	0.86	0.18	1.37	7.61
実施例5	8.35	9.27	0.89	0.16	1.53	9.56

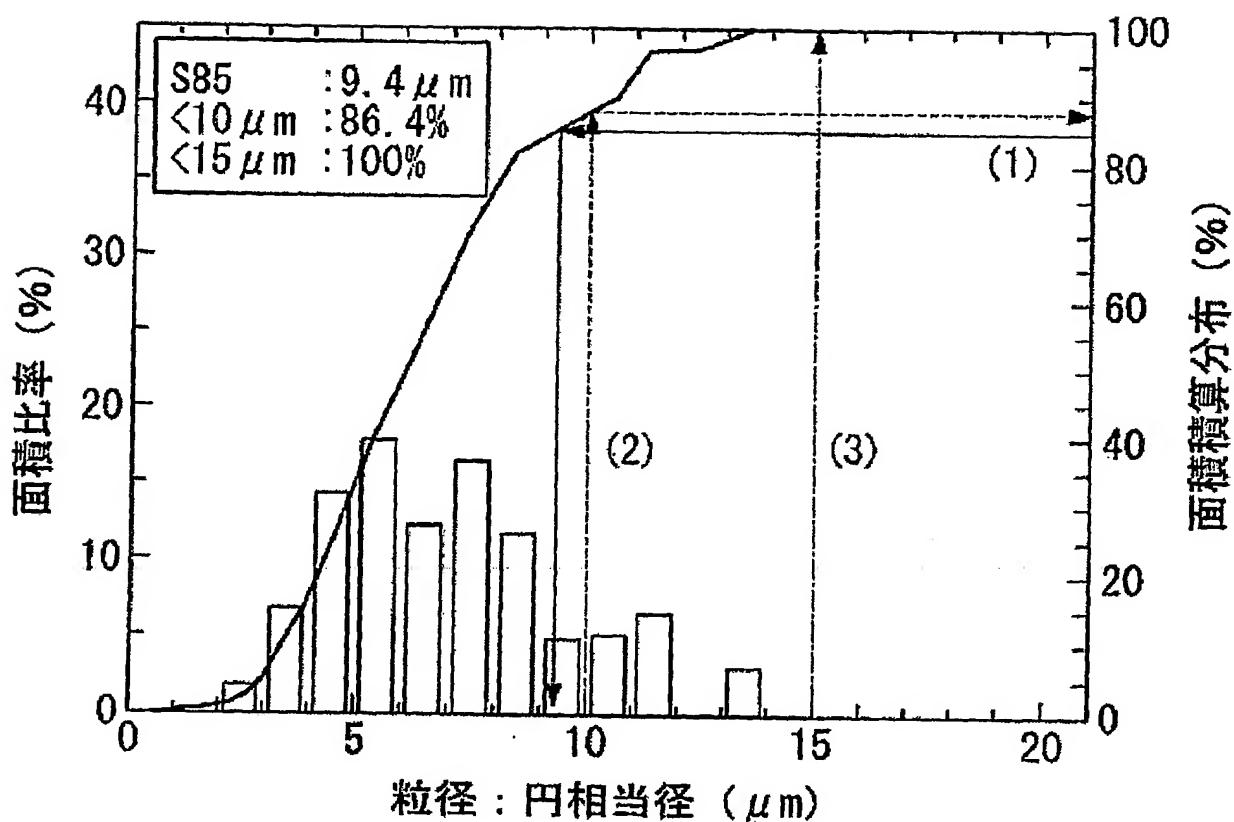
8/31

第8図



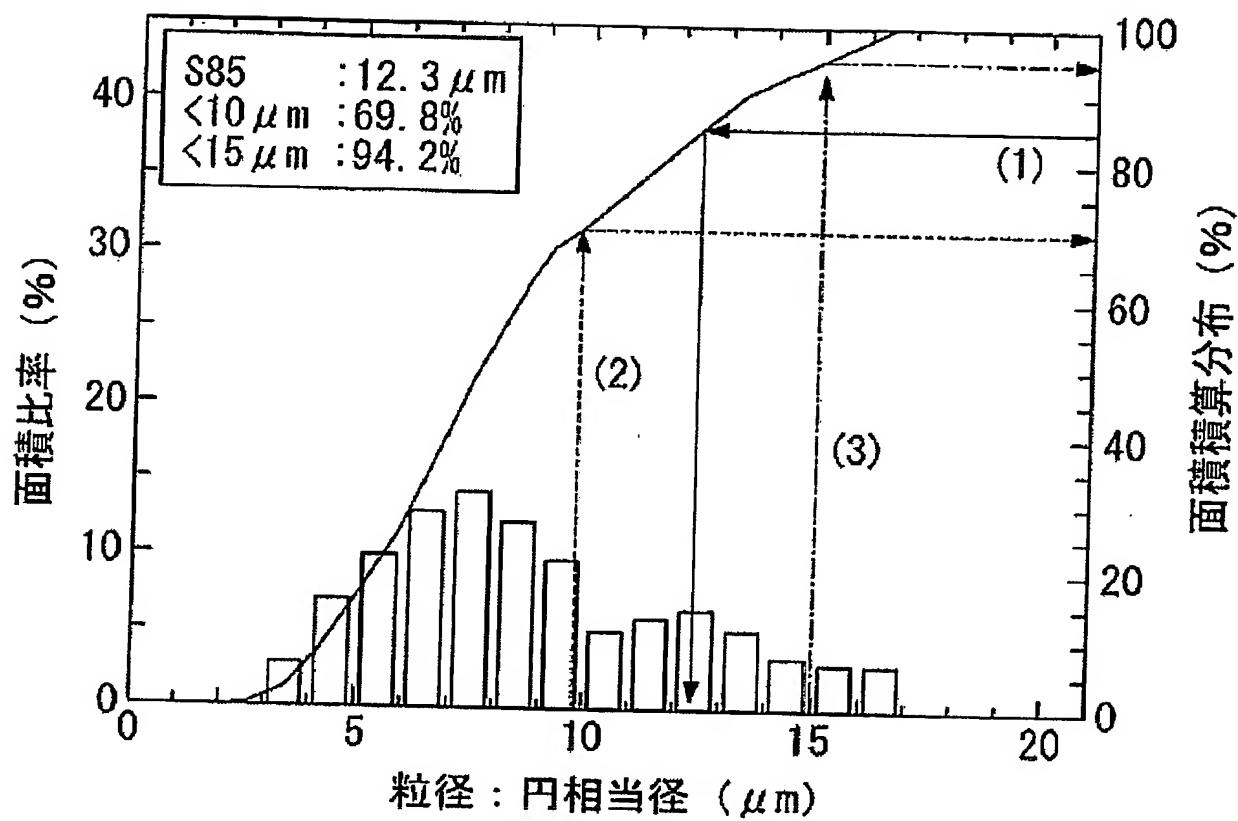
9/31

第9図



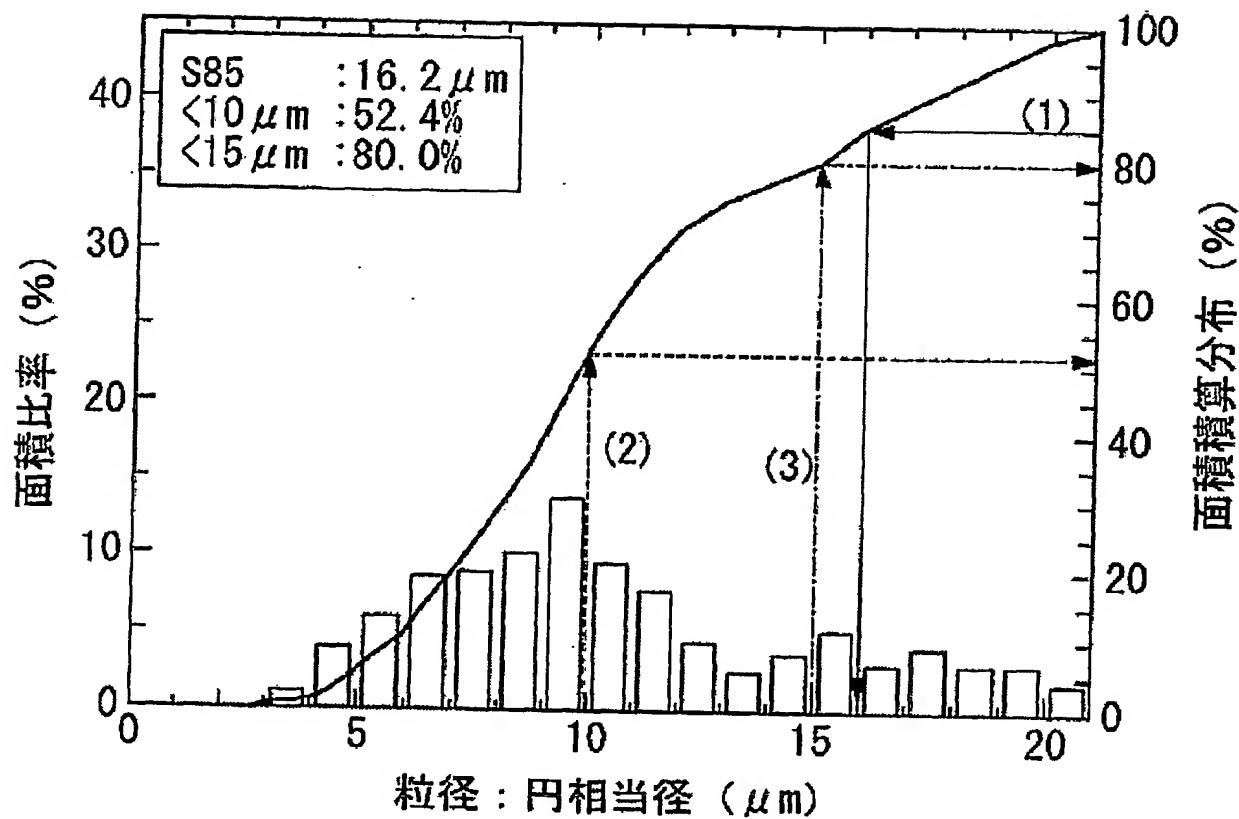
10/31

第10図



11/31

第11図



12/31

第12回

	Nd (wt%)	Pr (wt%)	Dy (wt%)	R合計 (wt%)	B (wt%)	Al (wt%)	Co (wt%)	Cu (wt%)	Fe (wt%)	配合比	備考
実施例6 低R合金	27.5	-	4.1	31.6	1.06	0.2	-	-	-	95	重希土類元素(Dy) 高R合金+低R合金含有
実施例6 高R合金	-	-	46.0	46.0	-	0.2	10.0	2.0	bal.	5	高R合金+低R合金含有
実施例7 低R合金	29.4	-	2.2	31.6	1.06	0.2	-	-	bal.	95	重希土類元素(Dy)
実施例7 高R合金	-	-	46.0	46.0	-	0.2	10.0	2.0	bal.	5	高R合金+低R合金含有
比較例3 低R合金	22.4	-	7.1	29.5	1.12	0.2	-	-	bal.	90	重希土類元素(Dy) 高R合金+低R合金含有
比較例3 高R合金	59.0	-	-	59.0	-	0.2	5.0	1.0	bal.	10	低R合金含有
比較例4 低R合金	25.0	-	4.0	29.0	1.28	0.2	-	-	bal.	80	重希土類元素(Dy)
比較例4 高R合金	33.5	6.0	6.5	46.0	-	0.2	2.5	0.5	bal.	20	高R合金+低R合金含有

13/31

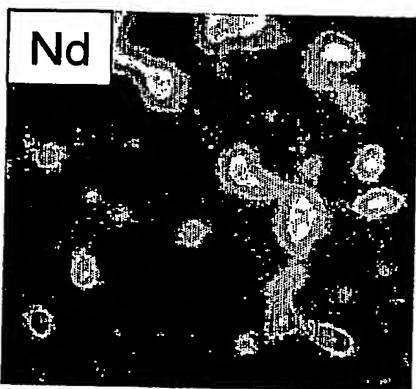
第13回

	Nd (wt%)	Pr (wt%)	Dy (wt%)	R合計 (wt%)	B (wt%)	Al (wt%)	Co (wt%)	Cu (wt%)	Fe (wt%)	Br (kG)	HcJ (kOe)
実施例6	26.0	-	6.2	32.2	1.0	0.2	0.5	0.1	bal.	12.60	25.00
実施例7	27.8	-	4.4	32.2	1.0	0.2	0.5	0.1	bal.	13.00	23.62
比較例3	25.9	-	6.3	32.2	1.0	0.2	0.5	0.1	bal.	12.31	25.00
比較例4	26.6	1.2	4.5	32.3	1.0	0.2	0.5	0.1	bal.	12.60	23.60

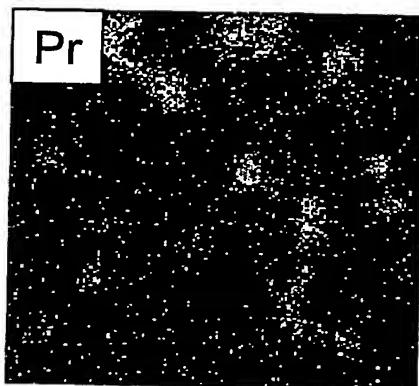
14/31

第 14 図

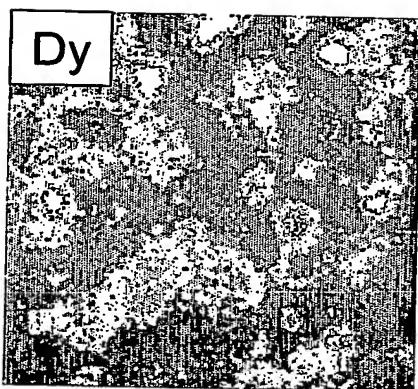
(a)



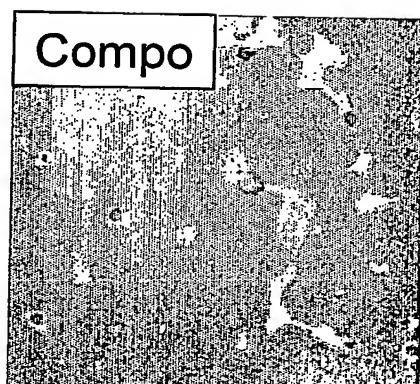
(b)



(c)



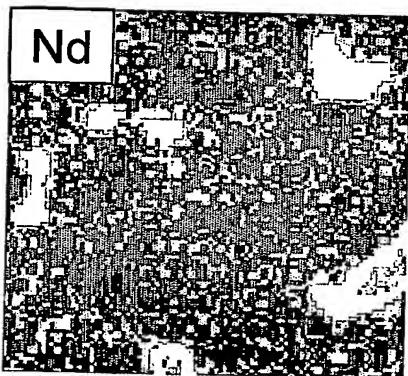
(d)

10 μm

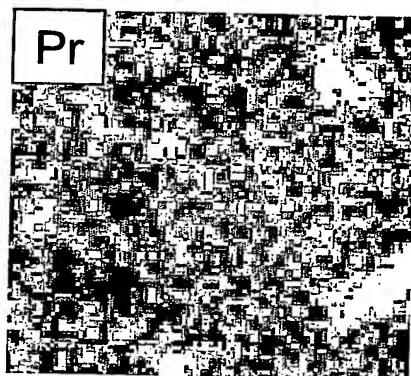
15/31

第15図

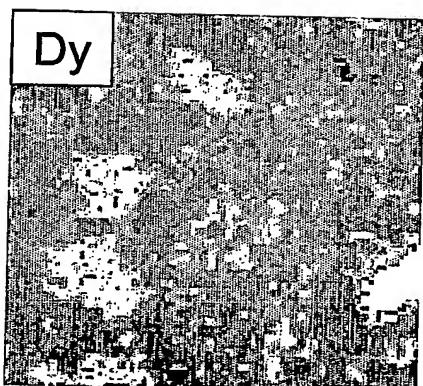
(a)



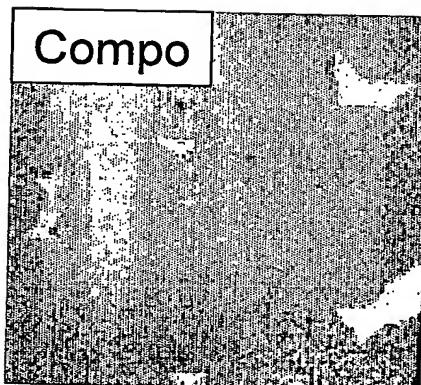
(b)



(c)



(d)

 $10\mu\text{m}$

16/31

第16回

	AVE(X)	Y	AVE(X)/Y	(X/Y)min	(X/Y)max	(X/Y)max/(X/Y)min
実施例6	16.54	19.25	0.85	0.40	1.04	2.60
実施例7	13.14	13.66	0.96	0.51	1.12	2.20
比較例3	20.74	19.57	1.06	0.88	1.31	1.49
比較例4	15.70	14.98	1.05	0.73	1.33	1.82

17/31

第17図

	S50 (μm)	S85 (μm)	<10 μm (%)	<15 μm (%)
実施例6	8.29	12.1	64.6	100
実施例7	9.90	14.6	50.4	88.1
比較例3	10.37	17.4	24.6	69.0
比較例4	12.48	16.3	32.1	75.1

18/31

第18図

	Nd (wt%)	Pr (wt%)	Dy (wt%)	R合計 (wt%)	B (wt%)	Al (wt%)	Co (wt%)	Cu (wt%)	Fe (wt%)	配合比	備考
実施例8	低R合金	26.9	5.6	-	32.5	1.06	0.2	-	-	bal.	75 重希土類元素(Dy)
	低R合金	29.9	5.6	-	0.0	1.06	0.2	-	-	bal.	高R合金含有
	高R合金	-	-	60.0	60.0	-	0.2	10.0	1.4	bal.	20
比較例5	低R合金	26.3	5.7	-	32.0	1.12	0.2	-	-	bal.	60 重希土類元素(Dy)
	低R合金	19.6	5.4	7.5	32.5	1.06	0.2	-	-	bal.	高R合金含有30wt%以下
	高R合金	60.0	-	-	60.0	-	0.2	5.0	0.7	bal.	31 高R合金含有
比較例6	高R合金	16.0	-	44.0	60.0	-	0.2	10.0	1.4	bal.	2
	低R合金	26.3	5.7	-	32.0	1.12	0.2	-	-	bal.	60 重希土類元素(Dy)
	低R合金	17.5	5.4	9.7	32.6	1.06	0.2	-	-	bal.	31 低R合金含有
高R合金	高R合金	60.0	-	-	60.0	-	0.2	5.0	0.7	bal.	7
	高R合金	60.0	-	-	60.0	-	0.2	10.0	1.4	bal.	2

19/31

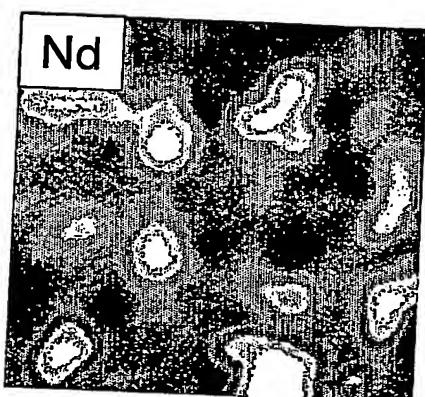
第19回

	Nd (wt%)	Pr (wt%)	Dy (wt%)	R合計 (wt%)	B (wt%)	Al (wt%)	Co (wt%)	Cu (wt%)	Fe (wt%)	Br	HcJ (kOe)
実施例8	26.2	5.3	3.0	34.5	1.0	0.2	0.5	0.1	bal.	12.68	23.68
比較例5	26.2	5.1	3.2	34.5	1.0	0.2	0.5	0.1	bal.	12.65	22.60
比較例6	26.3	5.1	3.0	34.4	1.0	0.2	0.5	0.1	bal.	12.66	22.44

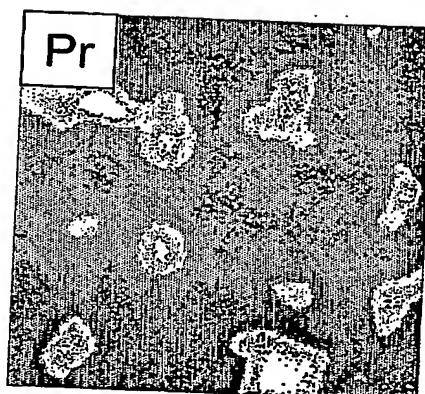
20/31

第20図

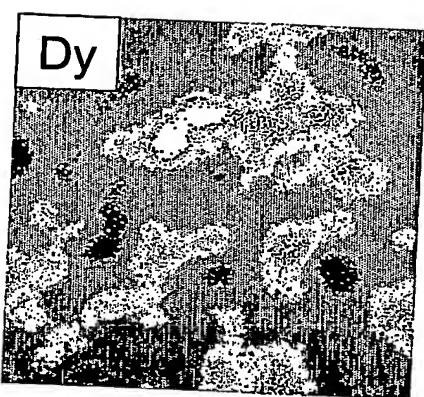
(a)



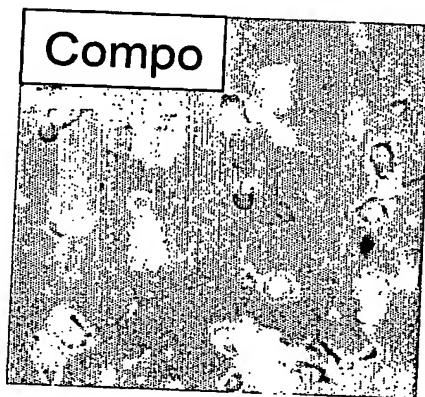
(b)



(c)



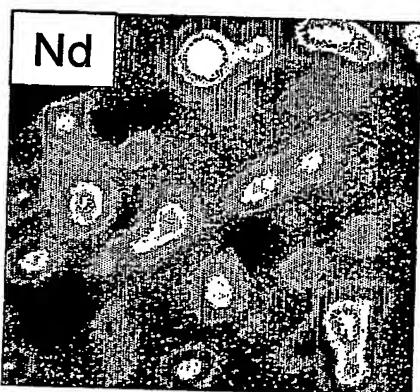
(d)

 $10\mu\text{m}$

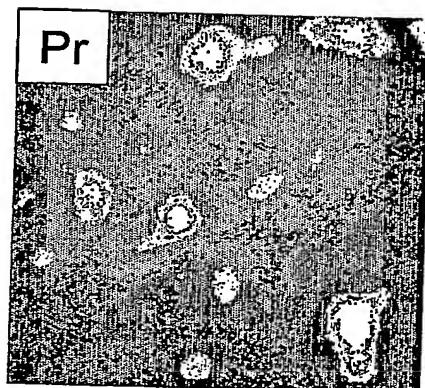
21/31

第21図

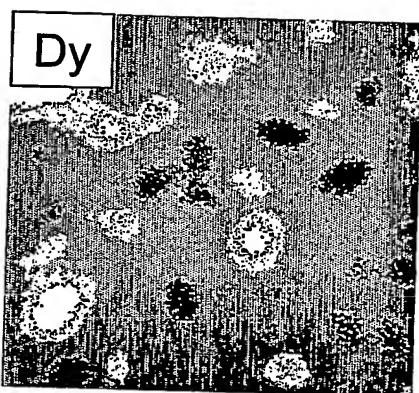
(a)



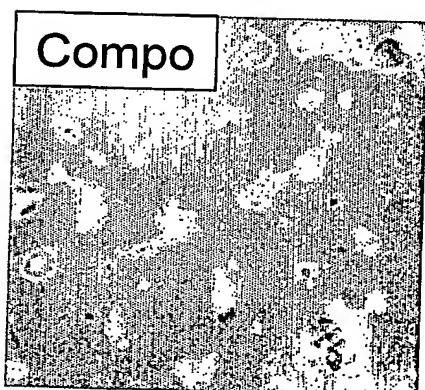
(b)



(c)



(d)



10μm

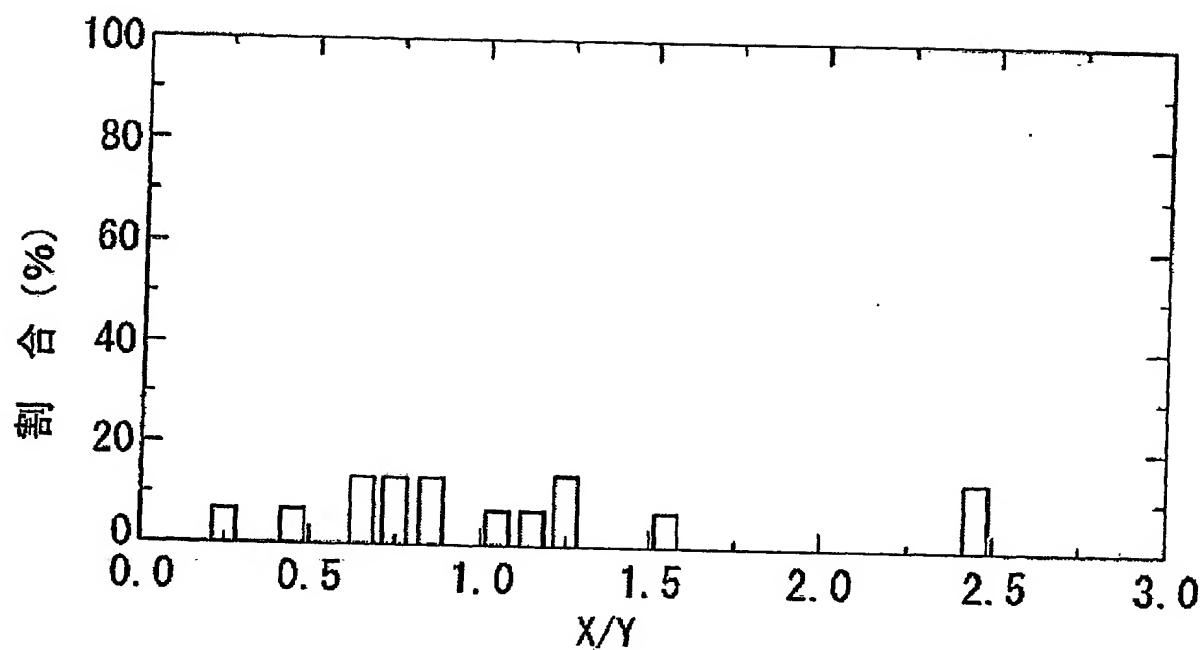
22/31

第22回

	AVE(X)	Y	AVE(X) / Y	(X / Y) min	(X / Y) max	(X / Y) max / (X / Y) min
実施例8	7.40	8.70	0.85	0.20	1.31	6.55
比較例5	9.70	8.75	1.11	0.21	2.43	11.57
比較例6	8.25	8.72	0.95	0.16	2.60	16.25

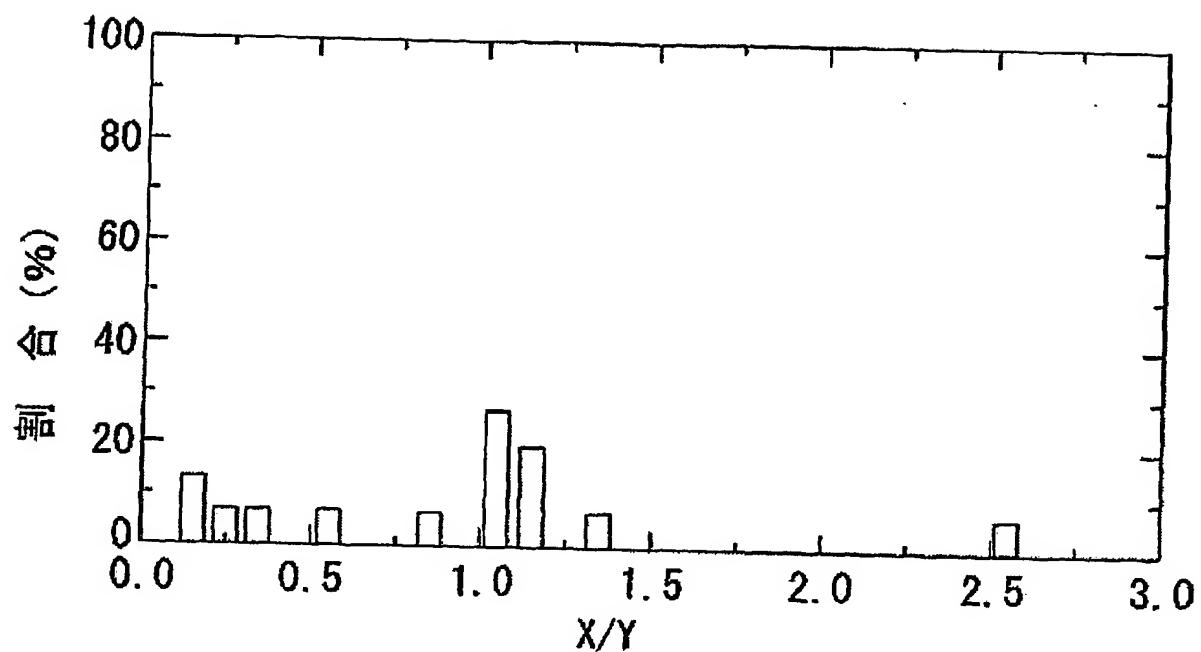
23/31

第23図



24/31

第24図



25/31

第25回

		Nd (wt%)	Tb (wt%)	R合計 (wt%)	B (wt%)	Al (wt%)	Co (wt%)	Cu (wt%)	F _e (wt%)	配合比
実施例9	低R合金	30.3	-	30.30	1.06	0.2	-	-	-	bal. 70
	高R合金	24.6	5.7	30.30	1.06	0.2	-	-	-	bal. 25
実施例10	低R合金	-	46.0	46.00	-	0.2	10.0	2.0	bal.	5
	高R合金	30.3	-	30.30	1.06	0.2	-	-	-	bal. 60
比較例7	低R合金	26.3	4.0	30.30	1.06	0.2	-	-	-	bal. 35
	高R合金	-	46.0	46.00	-	0.2	10.0	2.0	bal.	5
比較例8	低R合金	26.4	3.9	30.30	1.06	0.2	-	-	-	bal. 95
	高R合金	46.0	-	46.00	-	0.2	10.0	2.0	bal.	5

26/31

第26図

	Nd (wt%)	Tb (wt%)	R合計 (wt%)	B (wt%)	Al (wt%)	Co (wt%)	Cu (wt%)	Fe (wt%)	Br (kG)	HcJ (kOe)
実施例9	27.3	3.7	31.0	1.0	0.2	0.5	0.1	bal.	13.45	24.1
実施例10	27.3	3.7	31.0	1.0	0.2	0.5	0.1	bal.	13.43	24.2
比較例7	27.3	3.7	31.0	1.0	0.2	0.5	0.1	bal.	13.19	24.4
比較例8	27.3	3.7	31.0	1.0	0.2	0.5	0.1	bal.	13.20	24.7

27/31

第27図

	AVE(X)	Y	AVE(X)/Y	(X/Y)min	(X/Y)max	(X/Y)max/(X/Y)min
実施例9	10.47	11.90	0.88	0.21	1.23	5.86
実施例10	11.18	11.90	0.94	0.56	1.54	2.75
比較例7	14.52	11.90	1.22	0.95	1.42	1.49
比較例8	15.59	11.90	1.31	1.04	1.37	1.32

28/31

第28図

	S50 (μm)	S85 (μm)	<10 μm (%)	<15 μm (%)
実施例9	7.67	10.96	75.3	100
実施例10	4.49	8.51	90.2	98.9
比較例7	4.17	5.85	100	100
比較例8	5.08	6.90	100	100

29/31

第29図

	Nd (wt%)	Dy (wt%)	R合計 (wt%)	B (wt%)	Al (wt%)	Co. (wt%)	Cu (wt%)	Fe (wt%)	配合比
実施例11	低R合金	27.4	-	27.40	1.06	0.3	-	-	bal. 95
	高R合金	-	40.0	40.00	-	0.3	10.0	2.0	bal. 5
実施例12	低R合金	34.7	-	34.70	1.06	0.2	-	-	bal. 95
	高R合金	-	60.0	60.00	-	0.2	30.0	2.8	bal. 5
比較例9	低R合金	25.3	2.1	27.40	1.06	0.2	-	-	bal. 95
	高R合金	40.0	-	40.00	-	0.2	10.0	2.0	bal. 5
比較例10	低R合金	31.5	3.2	34.70	1.06	0.2	-	-	bal. 95
	高R合金	60.0	-	60.00	-	0.2	30.0	2.8	bal. 5

30/31

第30図

	Nd (wt%)	Dy (wt%)	R合計 (wt%)	B (wt%)	Al (wt%)	Co (wt%)	Cu (wt%)	F _e (wt%)	Br (kG)	H _{cJ} (kOe)
実施例11	26.0	2.0	28.0	1.0	0.3	0.5	0.1	bal.	14.2	12.2
実施例12	33.0	3.0	36.0	1.0	0.2	1.5	0.14	bal.	12.1	25.3
比較例9	26.0	2.0	28.0	1.0	0.2	0.5	0.1	bal.	13.8	12.6
比較例10	33.0	3.0	36.0	1.0	0.2	1.5	0.14	bal.	11.7	25.5

31/31

第31図

	AVE(X)	Y	AVE(X) / Y	(X / Y) min	(X / Y) max	(X / Y) max / (X / Y) min
実施例11	6.40	7.10	0.90	0.41	1.34	3.27
実施例12	7.72	8.30	0.93	0.33	1.36	4.12
比較例9	7.81	7.10	1.10	0.91	1.15	1.26
比較例10	10.29	8.30	1.24	0.94	1.21	1.29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009501

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' H01F1/08, H01F1/04, C22C38/00, B22F3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' H01F1/08, H01F1/04, C22C38/00, B22F3/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-299110 A (TDK Corp.), 11 October, 2002 (11.10.02), Par. Nos. [0015], [0016] (Family: none)	1-15
Y	JP 7-57913 A (Hitachi Metals, Ltd.), 03 March, 1995 (03.03.95), Par. Nos. [0005], [0013], [0015], [0017], [0018] (Family: none)	1-15
Y	JP 9-232173 A (Hitachi Metals, Ltd.), 05 September, 1997 (05.09.97), Claim 1 (Family: none)	1-15

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 August, 2004 (20.08.04)Date of mailing of the international search report
07 September, 2004 (07.09.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009501

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-93841 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 April, 1988 (25.04.88), Page 1, lower left column, lines 5 to 15; page 3, upper left column, line 17 to upper right column, line 6 & DE 3784949 A & EP 229684 A2 & US 4773065 A1 & CA 1265879 A	1-15
A	JP 5-21218 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 29 January, 1993 (29.01.93), Full text & DE 69202515 C & EP 517179 A1 & US 5405455 A1	1-15

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' H01F 1/08, H01F 1/04, C22C 38/00, B22F 3/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' H01F 1/08, H01F 1/04, C22C 38/00, B22F 3/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-299110 A (ティーディーケイ株式会社) 2002.10.11, 【0015】、【0016】(ファミリーなし)	1-15
Y	JP 7-57913 A (日立金属株式会社) 1995.03.03, 【0005】、【0013】、【0015】、【0017】、【0018】(ファミリーなし)	1-15
Y	JP 9-232173 A (日立金属株式会社) 1997.09.05, 【請求項1】(ファミリーなし)	1-15

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.08.2004

国際調査報告の発送日

07.9.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

山田 正文

5R 8835

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C(続き)	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 63-93841 A (信越化学工業株式会社) 1988.04.25, 第1頁左下欄第5~15行、第3頁左上欄 第17行~同頁右上欄第6行 & DE 3784949 A & EP 229684 A2 & US 4773065 A1 & CA 1265879 A	1-15
A	JP 5-21218 A (信越化学工業株式会社) 1993.01.29, 全文 & DE 69202515 C & EP 517179 A1 & US 5405455 A1	1-15